

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-089219

(43)Date of publication of application : 15.04.1991

(51)Int.Cl.

G02F 1/35

(21)Application number : 01-226515

(71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 31.08.1989

(72)Inventor : NAKAMURA SATOSHI  
IMAHASHI SATOSHI

## (54) NONLINEAR OPTICAL MATERIAL

## (57)Abstract:

PURPOSE: To enhance the nonlinear optical sensitivity of the above material and to enhance the preservation stability and laser resistance by using a specific dibenzyl ketone derivative.

CONSTITUTION: The dibenzyl ketone deriv. expressed by formula I is used as the above material. In the formula, A, B denote a (substd.) arom. hydrocarbon group; x denotes 0, 1; y denotes 0 to 4. The resonance effect by the interaction of charge transfer phases is increased when an electron donative group is introduced into the ortho position or para position of the groups A, B. The compounds expressed by formula II, etc., are usable. This material is obtd. by bringing the corresponding acetone or cycloalkanone and substd. benzaldehyde deriv. into dehydration condensation reaction in the presence of a catalyst.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-89219

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成3年(1991)4月15日

G 02 F 1/35

5 0 4

7348-2H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑬ 発明の名称 非線形光学材料

⑭ 特 願 平1-226515

⑮ 出 願 平1(1989)8月31日

⑯ 発 明 者 中 村 智 滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

⑰ 発 明 者 今 橋 聡 滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

⑱ 出 願 人 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

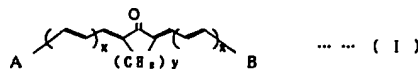
### 明 細 書

#### 1. 発明の名称

非線形光学材料

#### 2. 特許請求の範囲

1. 下記一般式(Ⅰ)で表されるジベンザルケトン誘導体を含むことを特徴とする非線形光学材料



(式中、x は0又は1であり、y は0～4の整数である。A、Bは置換基を有するか、又は有しない芳香族炭化水素基であり、同一であっても異なっても良い。)

#### 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は光情報、光通信等に用いられる非線形光学材料に関するものであり、更に詳しくはジベンザルケトン誘導体からなる有機非線形光学材料に

関する。例えば半導体レーザー用波長変換素子、光空間変調器等の光関連機器に用いることができる。

(従来の技術)

レーザー光は単色性、指向性、コヒーレント性を有するため物質に特異的な相互作用を及ぼす。この相互作用は非線形光学効果として知られており、高調波発生、カー効果、光混合、パラメトリック増幅等の現象を起こす。特に二次及び三次非線形光学効果は比較的大きな非線形感受率が期待できるため情報処理、光通信等への応用が可能である。

従来、非線形光学材料としてKDP(KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)、ADP(NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)LiNbO<sub>3</sub>等の無機材料が使用され、一部の測定機器に応用されてきた。しかし純度の高い単結晶が得にくく、又高価であること、耐光損傷性に劣ること、溶解性であること、非線形光学感受率が小さいこと等の理由から光関連への応用は困難であった。

近年になって、無機材料に比べ有機材料が優れ

た非線形光学効果を有することが見出だされて以来、分子設計の点で自由度の高い有機材料が注目を浴びている。

特に、2-メチル-4-ニトロアニリンに代表されるような $\pi$ 電子が共役し、分子内に電子供与性置換基及び電子吸引性置換基を有したC-T (Charge-transfer) 型有機化合物が大きな分子超分極率を誘起するため大きな非線形感受率が期待できると考えられてきた。

しかし、有機化合物の結晶構造は分子間の相互作用即ち水素結合、ファンデルワールス相互作用等の分子間力によって決定される。上記のような強い電子吸引性置換基及び電子供与性置換基を有するC-T型分子の場合、分子間の強い双極子-双極子相互作用が働き、結晶を安定させる構造、即ち二分子の双極子を打ち消し合う結晶構造をとりやすい。このような結晶構造は分子集合体として中心対称性結晶であり、従って非線形光学的に不活性である。

そこで、このような結晶構造の中心対称性を崩

壊させる手段として次のような手法が用いられている。

- ① 水素結合性の寄与が大きい置換基の導入
- ② 立体的な障害によって分子のねじれを誘起させるバルキーな置換基の導入
- ③ 光学活性な置換基の導入
- ④ 包接化合物との錯体
- ⑤ 再結晶有機溶媒(スローエバポレーション法等)

これらの手法を考慮に入れて合成された代表的な化合物がHNA やNPP (n-(p-ニトロフェニル)プロリノール)であり、かなり大きな二次非線形感受率を呈する事が知られているが、まだ十分でない。

一般に二次非線形光学材料が非線形光学素子として適用できる必要十分な条件として以下の点が挙げられる。

- ① 非線形光学感受率が極めて大きい
- ② 光応答速度が早い
- ③ レーザー光の透過性に優れている

- ④ 耐光損傷性
- ⑤ 位相整合性
- ⑥ 結晶性(単結晶育成の可能性等)
- ⑦ 機械的強度
- ⑧ 加工が容易である
- ⑨ 耐湿性など化学的に安定である
- ⑩ 難昇華性

(発明が解決しようとする課題)

超分極率が大きく、中心対称性のないHNA やNPP のようなC-T型分子及び $\pi$ 電子共役の長い分子の場合、大きな二次非線形感受率は期待できるが、実用に供することができる程の感受率を与えていない事等の欠点を有している。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは上記課題である大きな非線形光学感受率を有する優れた有機化合物を得るため、鋭意研究努力した結果、遂に本発明を完成するに至った。すなわち本発明は下記一般式(1)で示されるジベンザルケトン誘導体を含むことを特徴とする非線形光学材料である。



[式中、x は0又は1であり、y は0~4の整数である。A、Bは置換基を有するか、又は有しない芳香族炭化水素基であり、同一であっても異なってもよい。]

本発明のジベンザルケトン誘導体は、超分極率を大きくするための要素である $\pi$ 電子共役構造を有していること、さらに分子内コア部分に電子吸引性置換基であるカルボニル基を付与し、芳香環に各種置換基を付与することによって適当な分子内分極及び基底状態-励起状態相互作用を誘起させることができるため、光非線形性を増大せしめることが可能である。特に電子供与性基を芳香環のオルト位又はパラ位に導入する事によって電荷移動相互作用による共鳴効果が大きくなるため効果的である。

本発明において芳香族炭化水素基A、Bとして具体的にはベンゼン環、ナフタレン環、アントラ

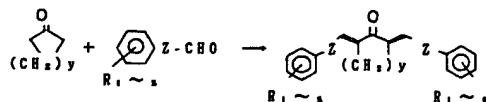
セン環、ビフェニル環、ターフェニル環、ビナフチル環、チアゾール環、フラン環、チオフェン環、ピロール環、ビリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピリダジン環、トリアジン環、テトラジン環等を挙げることができる。

なお本発明においては芳香族炭化水素基A、Bは少なくとも一方に電子供与性基を有していることが好ましい。

電子供与性基とは、Hammettの置換基定数 $\sigma$ で $\sigma < 0$ を満たす置換基であり、アミノ、モノメチルアミノ、モノエチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、n-ブチルアミノ、t-ブチルアミノ基等のアミノ基、ピペリジノ、ピロリジノ、モルホリノ等の環状アミノ基、炭素数1~15であるノルマルアルキル基、t-ブチル基等のアルキル基、炭素数1~15であるノルマルアルコキシ基、t-ブトキシ基等のアルコキシ基、炭素数1~15であるノルマルアルキルチオ基、t-チオブトキシ基のほか、ヒドロキシ基、メルカプト基及びハロゲン等を用いることができる。

さらに電子吸引性置換基とは、 $\sigma > 0$ であるニトロ基、シアノ基、トリフルオロメチル基、イソシアネート基、スルフォニル基、ホルミル基、カルボキシル基、炭素数1~10であるアルキル鎖を有するアルコキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基、アセチルアミノ基及びハロゲン等を用いることができる。

本発明の有機非線形光学材料の製造方法として、種々の合成方法が考えられるが下式に従うクライゼン-シュミット縮合脱水反応を利用して好適に合成できる。



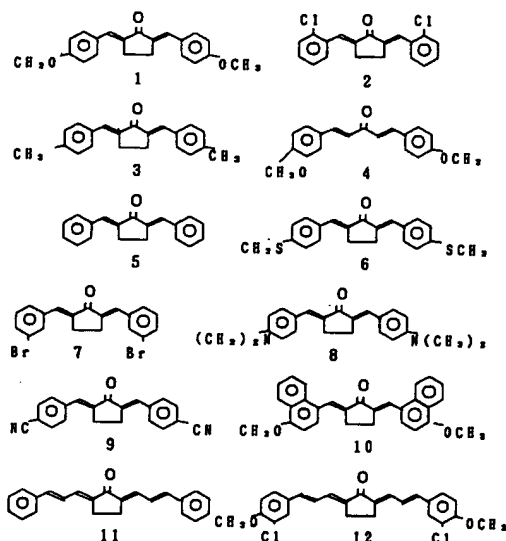
即ち、対応するアセトン又はシクロアルカノンと置換ベンズアルデヒド誘導体とを塩基性触媒または酸性触媒下で脱水縮合反応を行うことにより得ることができる。

塩基性触媒としては水酸化ナトリウム、水酸化

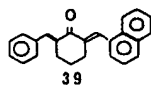
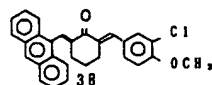
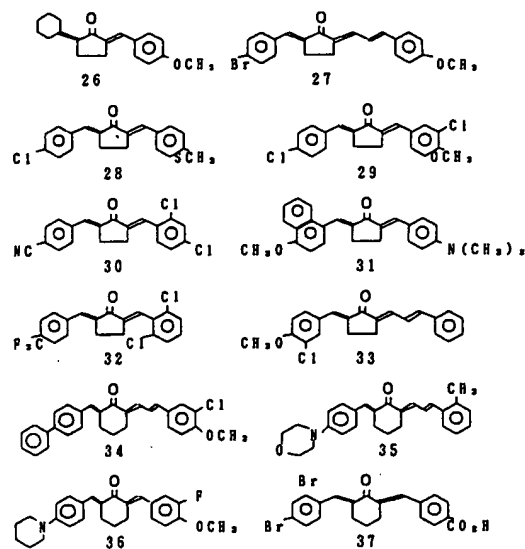
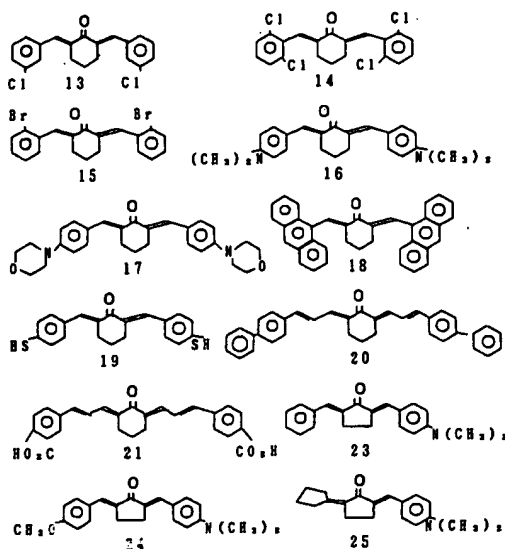
カリウム、ナトリウムアルコキシド、種々のアミン類、種々の四級アンモニウム塩を用いる事ができ、酸性触媒としては塩酸、硫酸、酢酸、三フッ化ホウ素酸、三フッ化ホウ素エーテラート等を用いる事ができる。

上記アセトン又はシクロアルカノンと置換ベンズアルデヒド誘導体とを上記触媒の存在下、メタノール、エタノール等のアルコール類等を用いて-10℃~30℃の温度範囲で、あるいは必要に応じて加熱回流を30分から1時間反応を行う事によって本発明のジベンザルケトン誘導体を得ることができる。精製法としてはアルコール類、酢酸エチル、クロロホルム等のハロゲン系溶媒、トルエン等のベンゼン系溶媒等による再結晶精製の他、適切な溶媒によるカラムクロマト精製方法を用いることができ、結晶構造の異なる純粋なジベンザルケトン誘導体を提供することができる。

本発明において用いられるジベンザルケトン誘導体としては、例えば、下記構造式で示される化合物を挙げることができる。



特開平3-89219 (4)



## (作用)

本発明で用いられる化合物は、大きく広がった  $\pi$  電子共役型構造を有し、又程よい双極子モーメントを持つジベンザルケトン誘導体であり、分子末端に分子内共鳴をおこし、さらにバルク構造を変化させることの出来る分子配向制御基を導入することによって、非中心対称性構造を実現させる分子構造であるため、極めて大きな非線形感受率を与えるものと思われる。

## (実施例)

以下、実施例にしたがって本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

なお第二次高調波発生 (SHG) の測定は第1図に示す第二次高調波発生装置を用い、粉末法 (S. E. Kars, T. T. Perry, 3798 (1968)) に

従って行った。測定に用いた光源はNd:YAGレーザーであり、基本波長1064nmのレーザー光を粉末試料へ照射し、発生する二倍波 (532nm) を分光器で検出した。また、使用した粉末試料は反応から分取した結晶、アセトン、酢酸エチル、トルエンで再結晶精製したものをそのまま用いた。

## 実施例1

温度計を設置した300 ml反応容器にエタノール150 ml及び蒸留水15 mlに溶解させたNaOH2.38 g (59.5mM)を仕込み、シクロペンタノン5.0 g (59.5mM)を加え5℃に冷却して攪拌しておく。10分間攪拌した後、p-メトキシベンズアルデヒド16.2 g (119.0mM)を徐々に滴下した。1時間後、析出した沈殿物を減圧下濾過分取した。沈殿物は蒸留水50 mlで5回洗浄しさらにエタノール50 mlで5回洗浄した後、減圧加熱乾燥を行い11.0 gの前記化合物No1の粗生成物を得た (92%)。この生成物はアセトン、酢酸エチル、トルエンを用いて再結晶を行い、生成物の確認は $^1\text{H-NMR}$ 、IRで行った。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$   $\delta$ : 3.06(4H, s)、3.84(6H, s)、6.95(4H,  $\alpha$ , J = 9)、7.53(2H, s)、7.55(4H,  $\delta$ , J = 9)

$\text{IR}(\text{KBr})\text{cm}^{-1}$ : 3100 ~ 2800、1710、1615、1520、1270、1190、1050、860

上記方法により前記試料のSHG強度を測定したところ、尿素に対して55.5倍(アセトン)、50.5(酢酸エチル)、25.0(トルエン)のSHG活性を確認することができた。

#### 実施例 2

温度計を設置した二口反応容器にエタノール75 ml及び蒸留水8 mlに溶解させた $\text{NaOH}$  1.2 gの水溶液を仕込んだ。これへシクロペンタノン2.5 g(29.8mm)を加え、約5℃に冷却した後、オルトクロロベンズアルデヒド8.4 g(59.5mm)を徐々に滴下した。30分間攪拌した後、析出した沈殿物を減圧下分取し、蒸留水50 mlで5回洗浄した後エタノール50 mlで3回洗浄し、減圧下加熱乾燥して、前記化合物No 2の粗生成物8.5 g(92%)を得た。得られた結晶はアセトン、トルエンで再結晶精製

した。

この化合物の $^1\text{H-NMR}$ 及びIRデータを以下に示す。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$   $\delta$ : 2.99(4H, s)、7.22~7.36(5H, m)、7.42~7.58(3H, m)、7.93(2H, s)  
 $\text{IR}(\text{KBr})\text{cm}^{-1}$ : 3100 ~ 2800、1710、1625、1525、1270、1190、1050、850

実施例 1と同様の方法によりSHG強度の測定を行ったところ、アセトンで再結晶した結晶はSHG不活性であったがトルエンで再結晶した試料は尿素に対して46.0倍のSHG活性を確認した。

#### 実施例 3

実施例 1と同様の反応で、エタノール150 ml、 $\text{NaOH}$  1.2 g/ $\text{H}_2\text{O}$  10 ml、シクロペンタノン2.5 g(29.8mm)、p-トルアルデヒド7.14 g(59.6mm)を用い、前記化合物No 3の粗生成物8.0 g(93%)を得た。

SHG測定用試料として、反応からの沈殿物、酢酸エチルによる再結晶精製物を調整した。

実施例 1と同様の方法によりSHG強度の測定を行ったところ、酢酸エチルによる再結晶精製物は

不活性であったが、反応からの沈殿物は尿素に対して54.0倍のSHG活性を示した。

#### 実施例 4

反応容器にエナミン5.0 g(32.68 mm)、p-(N,N-ジメチルアミノ)ベンズアルデヒド5.78 g(32.68 mm)及び触媒量のp-トルエンスルホン酸66.0 mgを仕込んだ。反応溶媒としてベンゼンを用い、12時間加熱還流を行った。次いで、室温下塩酸水溶液を滴下しベンゼンで3回抽出した。ベンゼン相は5%  $\text{NaHCO}_3$ 水溶液で2回洗浄し、さらに蒸留水で2回洗浄した。ベンゼンを減圧下除去した後、得られた結晶をn-ヘキサンで再結晶精製し、モノベンザルケトン誘導体7.94 gの粗生成物を得た。

次に得られたモノベンザルケトン誘導体415 mg(1.7078 mm)、ベンズアルデヒド180 mg(1.7 mm)、 $\text{NaOH}$  272 mg(6.8 mm)を50 ml反応容器へ仕込み、反応溶媒として2-ブタノール5.1 mlを用いて反応を行った。3時間加熱還流した後、氷水にあげクロロホルムで3回抽出し、無水硫酸マグ

ネシウムで乾燥した。溶媒を減圧下除去した後、前記化合物No 23の粗結晶230.55 g(97%)を得た。

得られた化合物の $^1\text{H-NMR}$ 、IRデータを以下に示す。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ : 1.15(6H, t)、3.0(4H, brs)、3.35(4H, q)、6.65(2H, d)、7.1 ~ 7.6(9H, m)  
 $\text{IR}(\text{KBr})\text{cm}^{-1}$ : 3000 ~ 2800、1690、1620、1590、1530、1190、820、770、700

#### 実施例 5

実施例 4と同様にして得られた中間体であるモノベンザルケトン誘導体473 mg(1.947 mm)、p-メトキシベンズアルデヒド272 mg(2 mm)、 $\text{NaOH}$  320 mg(8 mm)を50 ml反応容器へ仕込み、2-ブタノール6.0 mlを反応溶媒として反応を行った。以下、実施例 4と同様にした結果、前記化合物No 24の粗結晶0.65 g(93%)を得た。得られた化合物の $^1\text{H-NMR}$ 、IRデータを以下に示す。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ : 1.18(6H, t)、3.0(4H, brs)、3.15 ~ 3.60(4H, q)、3.8(3H, s)、6.5 ~ 7.0(4H, m)

μ)、7.25~7.60(6H、μ)

IR(KBr)cm<sup>-1</sup>:3000~2800、1680、1600、1580、1250、1180

実施例6~22

実施例1および実施例4と同様に反応して得られた化合物の尿素に対するSHG強度比を実施例1~6とともに第1表に示す。

但しSHG強度比は、各粗生成物の得られる状態で異なるので、それぞれの最高値で示した。

第1表

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
化合物No	1	2	3	23	24	4	5	7	11	13
SHG強度	55.5	46.0	54.0	54.3	60.3	40.0	12.0	5.0	41.0	8.0

11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
14	15	16	25	27	28	29	32	34	35	37	38
3.0	5.5	102.0	44.2	12.2	30.4	48.3	12.5	11.1	30.3	11.9	40.3

(発明の効果)

- 6: 赤外カットフィルター
- 7: ポリクロメーター
- 8: マルチチャンネルフォトダイオード(MCPD)
- 9: MCPD駆動回路
- 10: コンピューター、インターフェース

特許出願人 東洋紡績株式会社

以上かかる構成よりなる本発明非線形光学材料は、高融点を有し、昇華性も低く、吸水性も低いため保存安定性に優れており、且つ極めて大きな非線形感受率を有し、レーザー耐性にも優れた有機非線形光学材料を提供することができる。従って、コンパクトディスク等の記録密度の増大に寄与する半導体レーザー波長変換素子、レーザー核融合(エネルギー貯蔵用)素子、光ピックアップによる計測機器、その他光情報、光通信素子に有効である。

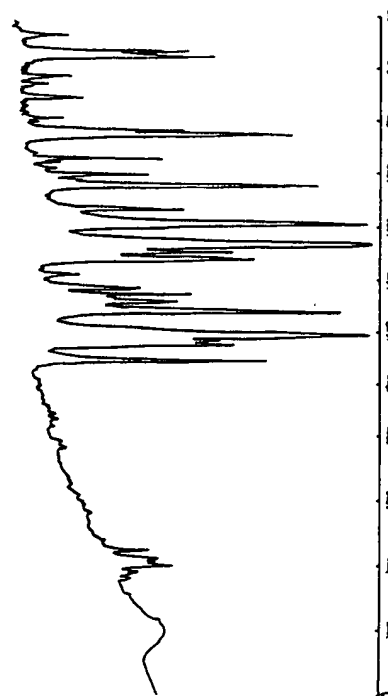
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例において使用した第二次高調波発生装置を示す概略図である。

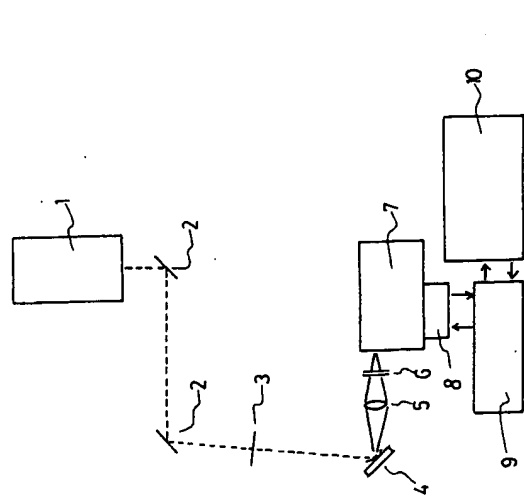
第2図、第3図、第4図は化合物No.1~3の赤外吸収スペクトルである。

- 1: QスイッチNd:YAGレーザー
- 2: 1064nm用レーザーミラー
- 3: シャッター
- 4: 試料
- 5: 集光レンズ

図2



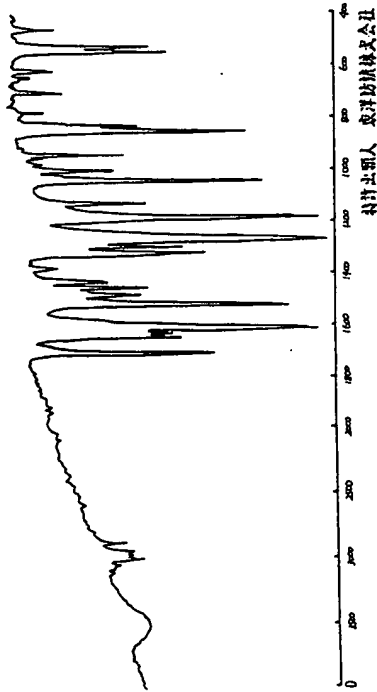
第1図



- 1: Qx4444; YAGレーザー
- 2: 1064nm用レンズ
- 3: 3mmφ
- 4: 数枚
- 5: 集光レンズ
- 6: 赤木2719g-
- 7: 赤木2719g-
- 8: 赤木2719g-2719g-
- 9: MCPD駆動回路
- 10: コンビニ-4x9-7x12

特許出願人 東洋紡績株式会社

第3図



第4図

